

УДК 541.64:547.585

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИАМИДОКИСЛОТ НА ОСНОВЕ
бис-ортого-АМИНОКИСЛОТ И ДИАНГИДРИДОВ
ТЕТРАКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

*Сайкина З.Ф., Дорошенко Ю.Е., Авдеева Н.К.,
Коршак В.В.*

Синтезированы полиамидокислоты на основе 4,4'-диамино-3,3'-дикарбоксидафенилметана (I) и диангидридов тетракарбоновых кислот — пиromеллитовой (II) и 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой (III). Исследовано влияние температуры реакции, суммарной концентрации реагентов, их соотношения, продолжительности процессов на приведенную вязкость η_{sp} растворов ПАК. Полученные полимеры обладают пленкообразующей способностью: на основе I и III получены бесцветные, прозрачные и эластичные пленки.

В ранее проведенных исследованиях [1, 2] была показана принципиальная возможность синтеза термостойких полимеров — полизиодолохиназолиндионов (ПИХД) новым способом, на основе полиамидокислот (ПАК), получаемых поликонденсацией диаминодикарбоновых кислот с диангидридами тетракарбоновых кислот с последующей обработкой ПАК аммиаком и дальнейшей термической циклизацией синтезированных таким образом полимерных аммониевых солей. Этот способ синтеза ПИХД обладает существенным преимуществом перед общепринятым способом, базирующимся на *бис-антрациламидах*, синтез которых многостадиен и трудоемок [3]. Однако успешность практического применения нового способа получения ПИХД в значительной степени зависит от возможности получения высокомолекулярного продукта на стадии взаимодействия диаминодикарбоновой кислоты и диангидрида.

Диаминодикарбоновые кислоты, используемые нами, являются не совсем обычной разновидностью ароматических диаминов, характеризующейся наличием *ортого*-заместителей по отношению к аминогруппам. Поскольку карбоксильные группы обладают электронакцепторным характером и создают значительные стерические трудности (возрастающие за счет возможности образования внутренней соли) при реакции ацилирования аминогрупп, нам казалось целесообразным изучить основные закономерности образования ПАК для сравнительной оценки специфического неблагоприятного влияния групп *o*-COOH на процесс поликонденсации. Необходимо отметить, что до настоящей работы закономерности реакции диаминодикарбоновых кислот с диангидридами ароматических тетракарбоновых кислот в химической литературе описаны не были.

В настоящей работе исследовано влияние различных факторов (температуры реакции, суммарной концентрации реагентов, их соотношения, продолжительности процесса) на приведенную вязкость η_{sp} растворов ПАК.

Исследовали две системы: 4,4'-диамино-3,3'-дикарбоксидафенилметан (I)+диангидрид пиromеллитовой кислоты (II) и (I)+диангидрид 3,3',4,4'-бензофенонететракарбоновой кислоты (III).

I синтезировали по методике работы [4]. Полученная аминокислота после двух перекристаллизаций из разбавленного раствора в соляной кислоте имела т. пл. 215°.

II дважды сублимировали в вакууме. Получали кристаллы зеленоватого цвета с т. пл. 285–286°.

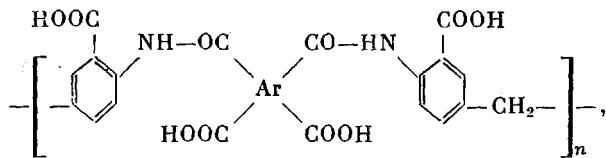
III перекристаллизовывали из сухого анизола. Получали кристаллы желтого цвета с т. пл. 226°.

ДМФ выдерживали в течение суток над KOH, затем дважды перегоняли над P₂O₅ в вакууме.

Вязкость полимерного раствора ПАК определяли на вискозиметре Оствальда при 20°. С этой целью из полимерного раствора отбирали аликвоту, разбавляли ее соответствующим количеством растворителя (ДМФ) (из расчета 10 мл растворителя на 0,05 г полимера).

ПАК получали в соответствии с методикой работы [1].

Строение синтезированных ПАК можно представить следующим образом:



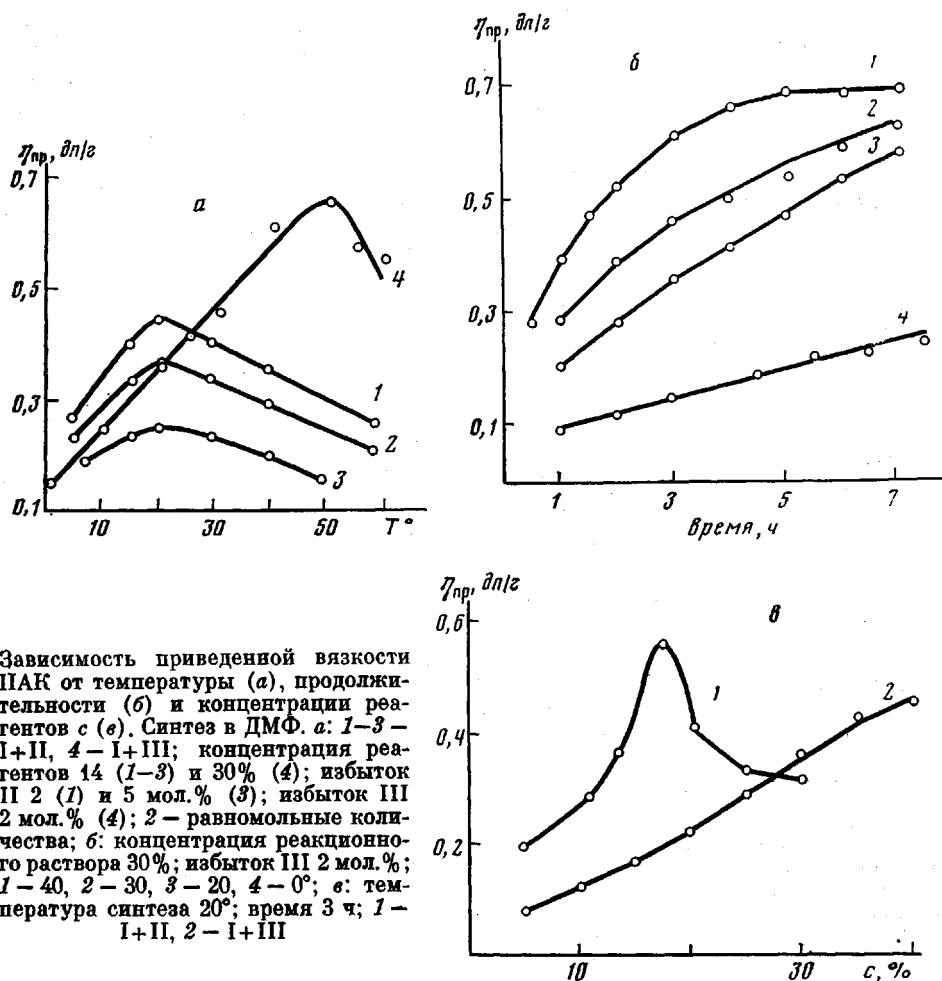
При выяснении влияния условий поликонденсации на приведенную вязкость ПАК нами было обнаружено, что процесс поликонденсации для обеих систем происходит даже при 0° (рисунок, а) и с повышением температуры от 0 до 50° вязкость образующихся полимеров возрастает, достигая предельного значения 0,7 дл/г при температуре 50° за ~3 ч. Оптимальной температурной областью для первой системы является 15–25° (рисунок, а), а для второй системы 40–50° (рисунок, а, б). За пределами этого температурного интервала наблюдали понижение η_{sp} полимера, по-видимому, вследствие уменьшения скорости поликонденсации при низких температурах, а в случае повышения температуры за счет увеличения скорости побочных реакций, например скорости гидролиза амидных связей и др. [5–12].

Из рисунков а, б видно, что температурная область максимального значения η_{sp} для второй системы смешена в сторону более высоких температур по сравнению с первой системой (на ~20°).

Исследование влияния соотношения реагентов на приведенную вязкость ПАК на основе I и II (рисунок, а) показало, что максимальная вязкость достигается при использовании небольшого избытка II (1–2 мол. %). Дальнейшее увеличение избытка (5 мол. %) приводит к резкому снижению вязкости ПАК, очевидно, вследствие резкого отклонения от эквимольного соотношения реагентов. Незначительный избыток II расходуется, по всей вероятности, на восстановление эквимольного соотношения I и II, нарушенного в результате либо гидролиза диангидрида, либо реакции его с растворителем [6, 8, 12]. При использовании избытка I (2–6 мол. %) мы наблюдали уменьшение приведенной вязкости ПАК до 0,2 дл/г.

Существенное значение имеет концентрация реагентов. Вязкость ПАК возрастает с увеличением общей концентрации реагентов до 16–18% в случае первой системы (рисунок, в) и уменьшается при дальнейшем повышении концентрации до 30%. Для второй системы (рисунок, в) вязкость ПАК почти линейно возрастает с концентрацией и достигает своего максимального значения (0,45 дл/г) при общей концентрации мономеров 40%. Уменьшение вязкости с понижением концентрации можно объяснить уменьшением скорости поликонденсации. При концентрации реагентов выше 18% падение приведенной вязкости для первой системы, по-видимому, обусловлено, с одной стороны, солеобразованием между карбоксильными и аминогруппами, которое, вероятно, ускоряется с увеличением концентрации исходных веществ, и, с другой стороны, уменьшением подвижности молекул как полимеров, так и исходных реагентов с увеличением вязкости среды [7]. В случае второй системы не представлялось возможным исследовать концентрации более 40% вследствие значительного возрастания вязкости реакционной системы и ограниченной растворимости III в реакционной среде.

Следует отметить, что максимальная вязкость (~0,6 дл/г) для ПАК на основе I и II достигается при температуре 20°, причем за короткий промежуток времени (3 ч) (рисунок, а, в). В случае III сравнимые значения η_{sp}



Зависимость приведенной вязкости ПАК от температуры (а), продолжительности (б) и концентрации реагентов с (с). Синтез в ДМФ. а: 1–3 – I+II, 4 – I+III; концентрация реагентов 14 (1–3) и 30% (4); избыток II 2 (1) и 5 мол.% (3); избыток III 2 мол.% (4); 2 – равномольные количества; б: концентрация реакционного раствора 30%; избыток III 2 мол.%; 1 – 40, 2 – 30, 3 – 20, 4 – 0°; с: температура синтеза 20°; время 3 ч; 1 – I+II, 2 – I+III

достигаются лишь через ~ 6 ч при температуре 20 – 30° (рисунок, б), причем вязкость возрастает в течение 2 суток, достигая своего максимального значения ($0,8$ – $0,9$ дL/g). Более медленное нарастание $\eta_{\text{пр}}$ во второй системе, очевидно, обусловлено меньшей реакционной способностью III по сравнению с II. Повышенную реакционную способность II по сравнению с бис-фталевыми ангидридами в реакциях с диаминами [13, 14] авторы [14] объясняют его большей электрофильностью вследствие более сильного влияния карбонильных групп.

Было установлено, что вязкость ПАК всегда оказывается выше в случае добавления твердого диангидрида к раствору аминокислоты, чем при смешении растворов аминокислоты и диангидрида или при добавлении твердой аминокислоты к раствору диангидрида.

Наблюдаемые закономерности отражают сложный характер взаимодействий в исследуемой реакционной системе. Эти взаимодействия, с одной стороны, включают основную реакцию – ацилирование аминогруппы ангидридной группой, с другой – могут протекать многочисленные побочные реакции, приводящие к понижению молекулярной массы. К таким реакциям следует отнести гидролиз ангидридных групп следами влаги, присущей в растворителе и, возможно, водой, выделяющейся в небольших количествах за счет частичной имидизации ПАК. Находящаяся в реакционной системе вода может также гидролизовать амидные связи полимерной цепи. Не исключено и взаимодействие амидного растворителя с примесями, содержащимися в нем, с ангидридом и ПАК [7, 9]. В работе [7] отмечено дезактивирующее влияние на диамин процесса солеобразования между группами COOH полiamидокислоты и группами NH₂ диамина. Этот фактор, по-видимому, может в большей степени проявиться при

замене диамина на диаминодикарбоновую кислоту (I), так как количество групп COOH в реакционной системе при этом резко возрастает.

Особо следует отметить обратимый характер взаимодействия между амином и ангидридом [15-18], при этом наличие в реакционной системе реагентов, способных взаимодействовать с аминными и ангидридными группами (например, H₂O), может привести к необратимому понижению молекулярной массы ПАК.

ПАК на основе бис-(*o*-аминокарбоновых) кислот и диангидридов тетракарбоновых кислот, по-видимому, гидролитически менее устойчивы, чем ПАК на основе обычных ароматических диаминов. В пользу такого предположения свидетельствует пониженная гидролитическая стабильность N-(*o*-карбоксифенил)фталамовой кислоты по сравнению с N-фенилфталамовой кислотой [19]. Вероятно, меньшей гидролитической стабильностью ПАК на основе I по сравнению с обычными ПАК (на основе диаминов и диангидридов) можно объяснить сравнительно невысокие значения приведенной вязкости для ПАК на основе I и II.

Поливом из раствора ПАК на основе I и III получены прозрачные и эластичные пленки. При нагревании ПАК до 250° последние претерпевают циклодегидратацию, превращаясь в поликарбоксиимииды, которые представляют интерес для дальнейшей химической модификации.

Таким образом, в результате проведенного исследования показана возможность успешного получения высокомолекулярных полиамидокислот на основе бис-*o*-аминокислот и диангидридов; полученные полиамидокислоты обладают хорошими пленкообразующими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Дорошенко Ю. Е., Харитонова Н. К. Докл. АН СССР, 1971, т. 200, с. 114.
2. Коршак В. В., Дорошенко Ю. Е., Федорова Р. Д., Харитонова Н. К. А.с. 291937 (СССР).— Опубл. в Б.И., 1971, № 4.
3. Rabilloud G., Sillion B., Gaudemaris G. de. Makromolek. Chem., 1967, B. 108, S. 18.
4. Heller G., Fiessemann G. Justus Liebich Ann. Chem., 1902, v. 324, p. 118.
5. Sroog C. E., Endrey A. L., Abramo S. V., Berr C. E., Edwards W. M., Olivier K. L. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, p. 1373.
6. Frost L. W., Kesse J. J. Appl. Polymer Sci., 1964, v. 8, p. 1039.
7. Dine-Hart R. A., Wright W. W. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, p. 609.
8. Bower G. M., Frost L. W. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, p. 3135.
9. Wrasiclo W., Hergenrother P., Levine H. Polymer Preprints, 1964, v. 5, № 11, p. 141.
10. Бельникович Н. Г., Адрюса Н. А., Коржавин Л. Н., Котов М. М., Панов Ю. И., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 8, с. 1826.
11. Нечаев П. П., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е., Виноградова С. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1667.
12. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 5, с. 368.
13. Закоцников С. А., Померанцева К. П., Николаева Н. В. Высокомолек. соед., 1969, т. B11, № 7, с. 483.
14. Виноградова С. В., Геращенко З. В., Выгодский Я. С., Шерман Ф. Б., Коршак В. В. Докл. АН СССР, 1972, т. 203, № 4, с. 821.
15. Праведников А. Н., Телешов Э. Н., Кардаш И. Е., Котов Б. В. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 2, с. 425.
16. Кардаш И. Е., Ардашников А. Я., Лавров С. В., Праведников А. Н. Изв. АН СССР. Серия химич., 1979, № 9, с. 2155.
17. Ардашников А. Я., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1863.
18. Праведников А. Н., Кардаш И. Е., Глухоедов Н. П., Ардашников А. Я. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, с. 349.
19. Morawetz Herbert. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 3783.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
25.VIII.1980

SYNTHESIS AND STUDY OF POLYAMIC ACIDS ON THE BASIS
OF *bis*-*o*-AMINOACIDS AND TETRACARBOXYLIC DIANHYDRIDES
Saikina Z. F., Doroshenko Yu. Ye., Avdeeva N. K., Korshak V. V.
Summary

Polyamic acids on the basis of 4,4'-diamino-3,3'-dicarboxyidiphenyl methane (I) and tetracarboxylic dianhydrides — pyromellitic (II) and benzophenonetetracarboxylic (III) have been synthesized. The influence of the reaction temperature, total concentration of reagents, their ratio, duration of the process on the reduced viscosity η_r of polyamic acids solutions was studied. The polymer products have the film-forming capacity: on the basis I+III the non-coloured, transparent, elastic films were obtained.